

超分子フラーレンナノ集積構造による 新規光電変換素子の開発

Development of Photoelectric Transfer Device Constructed with Supramolecular Fullerene Nanocomposite

研究代表者 新潟大学大学院自然科学研究科 准教授 岩本啓
Hajime IWAMOTO, Associate Professor
Graduate School of Science and Technology, Niigata University

アブストラクト：

温室効果ガスである CO₂ の削減が叫ばれる中、風力や光エネルギーを有効に活用することにより化石燃料の消費を減らし、CO₂ の排出量を削減する試みが注目を集めている。この様な背景から、有機物質を基盤とした光電変換素子による太陽電池の開発が非常に注目されている。本研究では電池の基板材料として近年注目を集めているフラーレンに着目し、新規な光電変換素子の開発を検討する。すでに開発したフラーレンとカリックス [5] アレーンの包接により組織化されたフラーレンポリマーの構築法を利用して、さらに高度に組織化された超分子フラーレンナノ構造の構築し、その構造に由来する新たな電気伝導性や光電変換素子としての利用の可能性を探索していく。

Abstract:

Fullerene has received great attention due to its potential applications in the fields of material science. Electrochemical properties of fullerenes can be applicable to photoelectric transfer devices. We have previously produced supramolecular polymeric nano networks formed by the molecular-recognition-directed self-assembly between a calix[5]arene and C₆₀. Covalently-linked double-calix[5]arenes take up C₆₀ into their cavities. This complementary interaction creates a strong non-covalent bonding; thus, the iterative self-assembly between dumbbell fullerene and ditopic double-calix[5]arenes host produces the supramolecular polymer networks. Our synthetic methodology should provide a way to construct new supramolecular fullerene architectures with controlled dimensionality. In this study, we will create new supramolecular fullerene architectures and investigate their feasibility as photoelectric transfer devices.

1. 研究目的

近年、一次元で高度に組織化された超分子集合体は次世代の材料として注目を集めている。非共有結合による自己組織化により形成される超分子集合体の場合、その重合度や形態は、濃度や溶媒などの変化により可逆的に変化する。このような集合体は集合状態に付随して発現する機能を外部刺激により調節できることから極めて興味深い。

超分子フラーレンポリマーはエレクトロニクス、エネルギーなどの分野で新規炭素材料の基盤分子として注目を集めている。これまでフラーレンを直接重合させる方法が報告されているが、フラーレン特有の反応点の多さから、ポリマーの構造を制御する

ことは極めて困難である。これまで我々はカリックス [5] アレーンがフラーレンの有効なホスト分子として機能することを見いだしてきた。特に、二つのカリックス [5] アレーンを共有結合で結んだホスト分子は二つのカリックス [5] アレーンにより形成される巨大な空孔にフラーレンが包み込むように包接されるため、フラーレンに対する会合は極めて強いものであった。そこで、今回フラーレンとカリックス [5] アレーンの包接を駆動力に形成される超分子フラーレンポリマーの合成とその形態、機能について研究を行った。

今回デザインした化合物は二つのフラーレン部位をもつダンベル型フラーレン 1 と二つのゲスト結合部位を有するホスト分子 2

である(Figure 1)。これらの分子の逐次会合により非共有結合でつながった新規フラーレンポリマーが合成できると考えた。

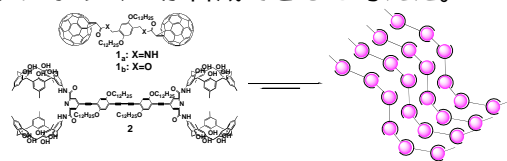
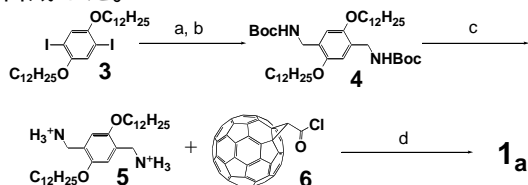


Figure 1. Schematic representation of self-assembling polymer formation by the iterative host-guest complexation between dumbbell fullerene **1** and ditopic calix[5]arene **2**.

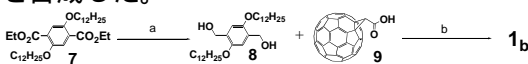
2. 実験

化合物**1_a**の合成はスキーム1に従って行った。**3**にシアノ基を導入した後、還元、Boc基で生じたアミノ基を保護した。精製した後、**4**を脱保護し、フラーレンの酸塩化物と反応させ、目的のダンベルフラーレン**1_a**を合成した。



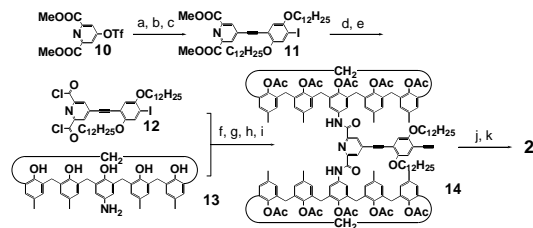
Scheme 1. Reagents and conditions: a) CuCN, HMPA, 150°C, 3 h, 83%; b) LiAlH₄, THF, 12 h, and then Boc₂O, NaOH, 17%; c) TFA, CH₂Cl₂, 3 h, 99%; d) *i*-Pr₂NEt, C₆H₅Br, 12 h, 27%.

1_bの合成はスキーム2に従って行った。エステル誘導体**7**のエステル基を還元し、得た**8**とフラーレン誘導体**9**の脱水縮合により**1_b**を合成した。



Scheme 2. Reagents and conditions: a) LiAlH₄, THF, 59%; b) DCC, HOBT, BrC₆H₅, 37%.

化合物**2**の合成はスキーム3に従って行った。**10**にTMSアセチレンを導入した後、シリル基を脱保護し、再び**3**とカップリングすることで**11**を合成した。**11**のエステル基を加水分解し、酸塩化物に変換し**12**を得た。カリックス[5]アレーン誘導体**12**と**13**の反応は速やかに進行した。生成物の水酸基をアセチル基で保護し、アセチレンを導入することで**14**を合成した。その後、二量化反応を引き続く脱保護により目的のホスト分子**2**を合成した。



Scheme 3. Reagents and conditions: a) TMSacetylene, CuI, *i*-Pr₂NEt, (Ph₃P)₂PdCl₂, THF, 2.5 h, 99%; b) KF, MeOH, 15 min, 95%; c) CuI, *i*-Pr₂NEt, **3**, (Ph₃P)₂PdCl₂, THF, 12 h, 63%; d) NaOH, MeOH, 0°C, 30 min, 98%; e) (COCl)₂, THF, cat. DMF, 3 h, 99%; f) THF, 3 h, 40%; g) Ac₂O, pyridine, 3 h, 94%; h) TMSacetylene, CuI, *i*-Pr₂NEt, (Ph₃P)₂PdCl₂, THF, 5 h, 87%; i) TBAF, THF, 30 min, 99%; j) Cu(OAc)₂, pyridine, 45°C, 8 h, 99%; k) LiOH, THF-MeOH, 40°C, 2.5 h, 60%.

3. 結果と考察

まず、¹H NMRを用いて**1_b**と**2**の溶液中での会合挙動について検討した。重クロロホルム中、**2**に**1**当量の**1_b**を加えたところ、**2**のカリックス[5]アレーン部分の架橋メチレンプロトンのシグナルが大きく分裂した(Figure 2b,c)。カリックス[5]アレーンはフェノール性水酸基の環状水素結合により円錐形のコーン構造を有していることが知られている。また、コーン構造からその鏡像体への反転速度はNMRの時間スケール近傍で起こっているため、架橋のメチレンのプロトンは室温でブロードなシグナルとして観測される(Figure 2a)。以前、我々はフラーレンがカリックス[5]アレーンの空孔に包接されるとカリックス[5]アレーンの環反転の速度が遅くなり、架橋メチレンのプロトンシグナルが非等価に現れることを見いだしている。

従って、Figure 2b,cに見られる架橋メチレンシグナルの分裂は**1**のフラーレン部位が**2**の二つのカリックス[5]アレーンにより形成される空孔に包接されていることを示している。また、**2**はリンカー部位にアセチレンと芳香環より成る発光団を有している。実際、**2**のトルエン溶液は420nm励起により460nm付近に強い蛍光を示した(Figure 3)。この溶液に**1_b**を加えていくと蛍光は徐々に減少した。フラーレンが良い電子受容体であることを考えると、**1_b**の添加による蛍光の減少は**1**と**2**の包接錯体の形成により、**1_b**のフラーレン部位が**2**の発光部位に近づいたために起こったものであると考えられる。

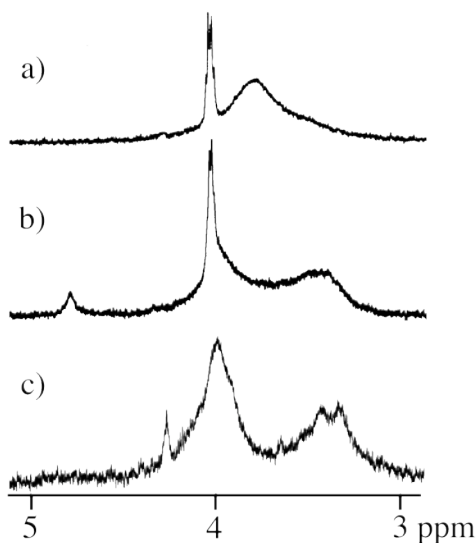


Figure 2. ^1H NMR spectra in chloroform- d : a) **2** (1×10^{-3} mol/L) at 298K, b) a mixture of **1_b** (1×10^{-3} mol/L) and **2** (1×10^{-3} mol/L) at 298K, c) the mixture of **1** and **2** at 223K.

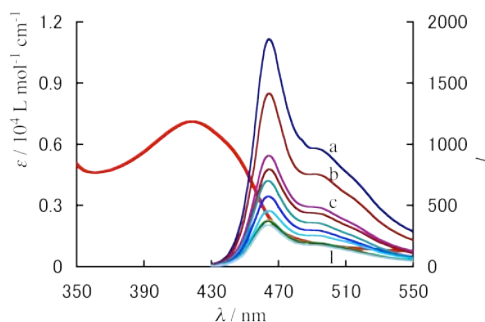


Figure 3. Absorption and fluorescent spectra in toluene. (I_{ex} : 420 nm, $[\text{2}]$: 1.0×10^{-5} mol L^{-1} , $[\text{1}_b]$: a) 0.0, b) 0.4, c) 0.8, d) 1.0, e) 1.25, f) 1.50, g) 1.75, h) 2.00, i) 2.25, j) 2.5, k) 2.75, l) 3.00 eq.

そこで、**1_b**と**2**の会合の詳細な知見を得るため、**2**の蛍光変化に対するスタンボルマープロットを行った(Figure.4)。スタンボルマープロットが飽和曲線を与えたことから、この消光過程には、**1_b**と**2**の単純な分子間衝突だけではなく、これらの会合体形成の寄与が強く示唆された。また、このプロットより**1_b**と**2**は1:1の量論比で会合していることがわかった。このことは**1_b**と**2**それぞれがニカ所の包接部位を有していることから、 $n:n$ で会合した多量体の形成を示唆している。**1_b**の濃度に対する蛍光強度をプロットしたところ直線を与えたのに対し、**1_b**と**2**の1:1混合溶液は飽和曲線を与えた(Figure 5)。特に、**2**の濃度が 0.5×10^{-5} mol L^{-1} でほぼ飽和していることから、**1_b**と**2**の会合体はかなり強いことがわかった。そこで、 $[\text{1}]=[\text{2}]=2.0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} の濃度で動的

光散乱法によりトルエン中の会合体の大きさを求めたところ、1.2 mm程度の直径をもつ巨大な集合体が形成していることがわかった。以上のように、溶液中で巨大な会合体の形成が確認されたので、この超分子集合体の固体状態の性質について検討を行うことにした。

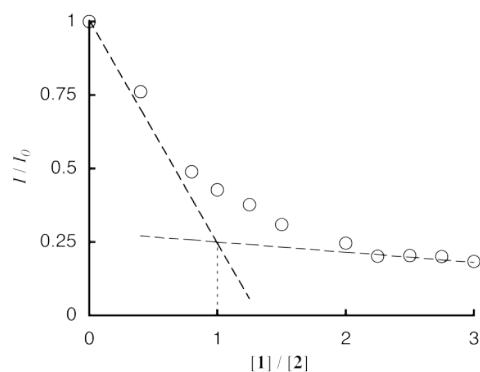


Figure 4. Stern-Volmer plot for the fluorescence quenching of **2** by **1** in toluene.

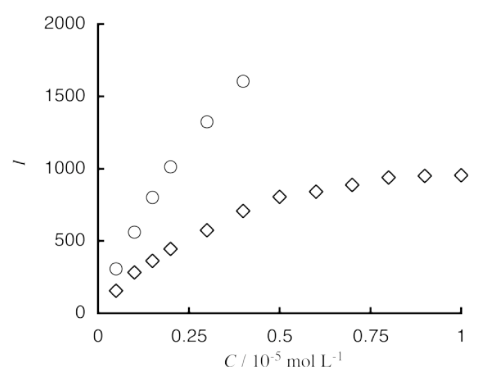


Figure 5. Fluorescence intensity of **2**: \circ in the absence and \diamond presence of one equivalent of **1**. C is a concentration of **2** in toluene.

次に、ガラス表面に**1_a**と**2**の1:1混合溶液から調整した組織をSEMを用いて観察を行った。観察像にはポリマーの生成を示唆する、長さ100nm以上、太さ約250-500nmの繊維状組織を確認することができた(Figure 6a)。次にマイカ表面に調製したキャストフィルムを、原子間力顕微鏡を用いて観察した。すると、細かい規則性のある均一な組織が確認された(Figure 6b)。生成したポリマー組織がフラーレンとカリックス[5]アレーンの包接により生成しているかどうかを確認するため、**1_a**と**2**の混合溶液に C_{60} を阻害剤として添加し、SEMおよびAFMを用いて生じた組織を調べた(Figure 6c,d)。すると、先に見られたような繊維状組織は全く確認されなかったことが

ら, 1_a と 2 の混合により生じた繊維状組織は 1_a と 2 の包接を駆動力に生成した超分子ポリマーであることがわかった。

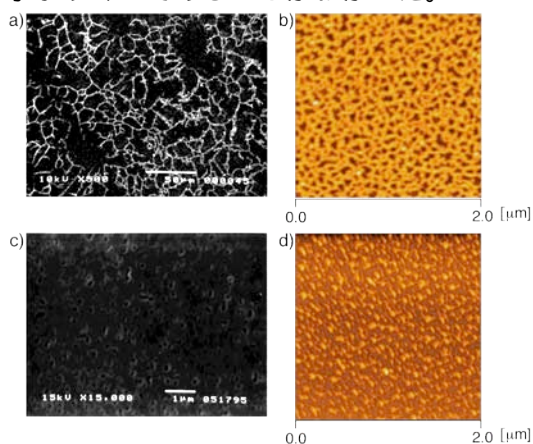


Figure 6. a) Scanning electron microscopy (SEM) image of the cast-film from a 1:1 mixture of 1_a and 2. b) atomic force microscopy (AFM) image of the cast-film from a 1:1 mixture of 1_a and 2. c) SEM image of the cast-film from a 2:1:2 mixture of 1_a , 2 and C_{60} . d) AFM image of the cast-film from a 2:1:2 mixture of 1_a , 2 and C_{60} .

Figure 6b で観測された非常に均一な繊維状組織の詳細な情報を得るため, 得られた繊維状組織の高さや幅を計測した(Figure 7)。すると, 高さ 1.2nm から 1.9nm, 幅 68nm から 90nm の間で非常に均一な繊維状組織が形成されているがわかった(Figure 7b)。分子計算により得られたオリゴマーの構造では, アルキル鎖の長さが 3.5nm と AFM より得られた繊維の高さ 1.2nm より大きいことから, アルキル基はマイカ表面と平行に配列していると考えられる(Figure 8)。また, カリックス[5]アレーンとフラレーンの包接部分の高さが 1.4nm と実測の繊維の高さと非常によく一致することから, マイカ表面上で 40-60 本の超分子ポリマー鎖がアルキル基を絡めながら, 平行に配列したフィルム状の組織が形成されていると現在考えている。

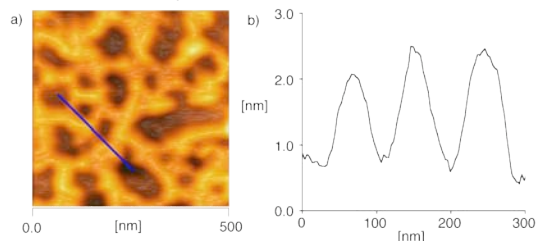


Figure 7. AFM images of drop-cast of the $1_a \cdot 2$ solution in chloroform on mica: a) 500 X 500 nm²; b) height profile of the fibrils on a cross section of the blue line in the image b.

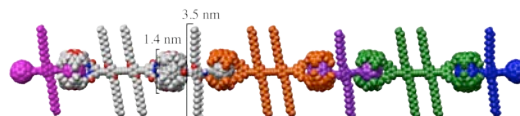


Figure 8. The calculated structure of the plausible oligomer of $1_a \cdot 2$. Diameter of the double-calix[5]arene unit and length of the didodecylbenzene group are shown.

非共有結合により形成されている超分子ポリマーの構成単位となる 1_a や 2 の混合比を変えることで, 生じるポリマーの形態を制御しようと考えた。 1_a に二当量の 2 を混合した溶液からは, 非常に均一なポリマーネットワークが形成されたのに対し(Figure 9a), 二当量の 1_a を 2 に添加して得られるポリマーは極めて興味深い形態変化を示した(Figure 9b,c)。後者の場合, フィルム状の組織やリング状の組織が形成され, これまでに見いだしてきた組織形態とは全く異なるポリマー形態が観測された。

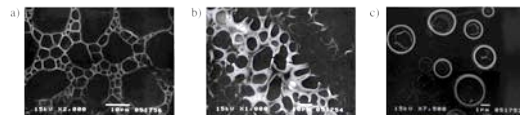


Figure 9. Scanning electron microscopy (SEM) images of the cast-films prepared from mixtures of 1_a and 2 in a ratio of: a) 1:2, and b, c) 2:1.

以上のように, フラレーンとカリックスアレーンの非共有結合を利用して超分子ポリマーを合成することに成功し, 得られるポリマーの形態がポリマーの構成ユニットの混合比を変えるだけで制御可能であることがわかった。

4. 今後の課題と発展

フラレーンを含む超分子ポリマーの形成, および集積化を達成することができた。今後は, 超分子ポリマーから形成されるフィルムの電気伝導性や光電変換素子としての機能評価を進める必要がある。また電気伝導性や光電変換素子としての機能を追求する上で, 2次元, 3次元方向にも規則的に集積化する超分子フラレーンポリマーの構築が望まれる。高度に集積化する超分子ポリマーの開発を検討していくことも今後の課題である。

発表論文リスト

灰野岳晴, 坂元克司, 岩本啓, テトラキスカリックス[5]アレーンとダンベル型フラレーンから形成される超分子集合体の会合挙動, 第19回基礎有機化学討論会, 2008年10月3-5日, 大阪。